

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

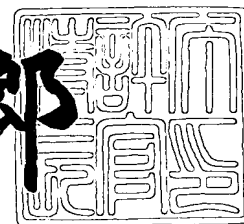
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 8 1 3 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 8 1 3 5]

出 願 人 アキレス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 3 8 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 C10199

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/42

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県足利市助戸東山町 1 6 8 6 - 5

 【氏名】 大沼 善行

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県足利市西宮町 3 0 0 3 - 1 グリーンヒル西宮 C 1
 0 7

 【氏名】 森 潤一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県佐野市浅沼町 1 0 - 2 7

 【氏名】 戸崎 英樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000000077

 【氏名又は名称】 アキレス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100068618

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萼 経夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100093193

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104385

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 勉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項1】 発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素及び超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を併用することにより、かつポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合の前において前記水と液体状態の二酸化炭素とを前記ポリオール成分に加えることにより、セルの縦径／横径の比の平均値が1.0ないし1.4であり、20ないし40 kg/m³の密度を有する硬質ポリウレタンフォームを製造することを特徴とする低密度で難燃性及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 独立気泡率が70ないし85%であり、透湿係数が厚さ25 mmにおいて420 ng/(m²・S・Pa)以下であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記水を前記ポリオール成分中のポリオール100重量部に対して5ないし8重量部配合し、前記液体状態の二酸化炭素を前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分の合計に対して0.5ないし3重量%配合することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 前記ポリオール100重量部に対して、芳香族ポリエステルポリオールを60ないし90重量部含有することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 前記ポリオール100重量部に対して、難燃剤を20ないし40重量部配合することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法により得られる硬質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリウレタンフォームの製造方法に関する。より詳細には、低密度で難燃性及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

。【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】

特開 2002-20444 号公報

【0003】

硬質ポリウレタンフォームは、断熱性、成形性等に優れ、住宅、冷蔵倉庫等の断熱材や構造材として広く利用されている。該フォームは一般に適宜なポリイソシアネートとポリオールを発泡剤の存在下で反応させることにより製造される。硬質ポリウレタンフォームの製造に際して、発泡剤として主として使用されているのはハイドロクロロフルオロカーボン（H C F C）であるが、このものはオゾン層を破壊する為、将来的には使用が不可能となる。さらには近年になって、H C F C の代替候補としてオゾン層を破壊しないハイドロフルオロカーボン（H F C）も提案されているが、温室効果が大きいという欠点がある。H C F C 及び H F C 以外の発泡剤としては例えばハイドロカーボンが挙げられるが、このものは爆発的な燃焼性を有する為、安全性の面で課題が残り、実用的であるとは言い難い。この為、発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素を利用するのが一般的となっている。しかしこのような二酸化炭素のみを使用して硬質ポリウレタンフォームを製造した場合、その内部に形成された気泡中の二酸化炭素が気泡外へ拡散する速度が、気泡中に流入する空気の数よりも速い為、気泡の内圧が低くなり、気泡が収縮しやすくなるという欠点がある。この問題を解決する為、硬質ポリウレタンフォームの密度を高めて強度を上げたり、或いは気泡の一部を連通化させる手段が知られている。しかし、密度を高くすることは不経済であり、また発煙が増大するために、J I S A 1 3 2 1 に規定された難燃 3 級試験に合格することが困難となる。一方、水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素のみを発泡剤とする独立気泡の硬質ポリウレタンフォームにおいては、製造直後の熱伝導率は $0.023 \text{ mW} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であるが、気泡中の二酸化炭素は空気で置換されて短時間で $0.035 \text{ mW} / (\text{m} \cdot \text{K})$ となってしまう為、断熱材としては独立気泡とするより連通気泡とする方が経済的である。しかし、独立気泡率が 50 % 以下では透湿係数が大きい。さら

に、密度を低下させようとする、より多くの二酸化炭素が必要となって要求される水も多量となる。この為、過剰の尿素結合が生じて、形成される硬質ポリウレタンフォームが脆くなり、接着性が低下しやすい。このように、水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素のみを使用して硬質ポリウレタンフォームを形成する手法には様々な課題がある。

そこで最近では、形成される硬質ポリウレタンフォームの特性をさらに向上させるべく、従来の水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素に加えて、亜臨界流体、超臨界流体又は液体状態の二酸化炭素を発泡剤として併用する技術も提案されている。

【0004】

例えば特開 2002-20444 号公報は、ポリウレタンフォーム又はポリイソシアヌレートフォームを製造するのに必要な複数の原料成分を計量、吐出する複数のポンプ手段と、前記ポンプ手段より吐出される原料成分を目的の場所まで搬送する複数の輸送手段と、前記した複数の原料成分を混合する混合室手段とを具備したフォーム製造を用いて、超微細気泡フォームを製造する方法であり、前記輸送手段中を流れる少なくとも 1 成分の原料成分圧力を $20 \times 10^2 \text{ kPa}$ 以上に設定するとともに、前記輸送手段中の原料成分に該輸送手段中を流れる原料成分圧力よりも高い圧力にてガスを連続的に溶解させることを特徴とする超微細気泡フォームの製造方法を開示している。その中で、前記ガスが CO_2 ガスであると共に臨界圧力以上で輸送手段中を流れる原料成分に注入される態様が好ましいとされている。さらに実施例においては、ポリイソシアネート成分を収容したタンク、そしてポリオール成分、整泡剤、触媒及び発泡剤（水）を配合したタンクからそれぞれ配管により混合室に連結される装置を開示しているが、発泡剤としての水はあらかじめポリオール成分に配合、貯蔵されており、その混合物はポリイソシアネート成分との反応時において、配管を経由して混合室に輸送される仕組みとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記公報において、亜臨界流体、超臨界流体又は液体状態の二酸化炭素を発泡

剤として使用することにより数 μm /個～数十 μm /個程度の超微細気泡フォームを形成することのみ記載されている。

一方、硬質ポリウレタンフォームは、例えば、住宅、冷蔵庫等の断熱材や構造材として広く使用されるものであるため、高温、低温の環境で安定した形状を保つフォームが望まれる。しかし、セルの形状は通常、発泡方向に伸びた異方性をしており、発泡方向とその垂直方向とでは強度が異なるため、セルの異方性が大きいフォームは寸法安定性が低い傾向にある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意研究し、種々検討した結果、発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素及び超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を使用し、さらに、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合前において、前記水と液体状態の二酸化炭素とをポリオール成分に混合することにより、硬質ポリウレタンフォーム内部のセル構造が、全方向に均等に伸びて球に近い形状の等方性であり、低密度で寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0 0 0 7】

すなわち本発明は、発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素及び超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を併用することにより、かつポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合の前において前記水と液体状態の二酸化炭素とを前記ポリオール成分に加えることにより、セルの縦径/横径の比の平均値が1.0ないし1.4であり、20ないし40 kg/m³の密度を有する硬質ポリウレタンフォームを製造することを特徴とする低密度で難燃性及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。その中で好ましくは、独立気泡率が70ないし85%であり、透湿係数が厚さ25 mmにおいて420 ng/(m²・S・Pa)以下であることを特徴とする前述の製造方法に関する。また、前記水を前記ポリオール成分中のポリオール100重量部に対して5ないし8重量部配合し、液体状態の二酸化炭素を、前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分の合計に対して、0.5ない

し 3 重量%配合することを特徴とする前述の製造方法に関する。さらに本発明は、前記ポリオール 1 0 0 重量部に対して、芳香族ポリエステルポリオールを 6 0 ないし 9 0 重量部含有することを特徴とする前述の製造方法に関する。さらに好ましくは、前記ポリオール 1 0 0 重量部に対して難燃剤を 2 0 ないし 4 0 重量部配合することを特徴とする前述の製造方法に関する。本発明はまた、前述のいずれかに記載の方法により得られる硬質ポリウレタンフォームにも関する。

【0 0 0 8】

本発明においては、形成される硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性を改善する為に、発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素及び超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を使用することにより達成するが、ポリオール成分への水と液体状態の二酸化炭素との添加時期をポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合前に設定することが必要である。従来のようにポリオール成分にあらかじめ添加する手段においては、以下のような弊害が生じる可能性がある。すなわち、ポリオール成分、特にポリエステルポリオールは加水分解しやすい性質を有する為、水を含有するポリオール成分は経時安定性が悪く、比較的短時間のうちに変質してしまう。その為、ポリイソシアネートとの反応性が低下し、正常な硬質ポリウレタンフォームを形成することができなくなるおそれがある。したがって、経時によるポリエステルポリオールの加水分解を有効に防ぐ為に、本発明においては、水の添加時期はポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合の前に設定される。例えば、水の添加時期は、製造工程において、ポリオール成分を貯蔵したタンクから、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合・反応を行うミキシングヘッドまで前記ポリオール成分の移送用配管が連通されている場合、該移送用配管中に設置されているヒータ部よりも前に、水を供給する装置が設けられているものであってもよい。好ましくは、該移送用配管中に設置されているヒータ部よりも前であり、かつ液体状態の二酸化炭素を該移送用配管に添加する箇所に近い前又は後の箇所である。より好ましくは、液体状態の二酸化炭素を該移送用配管に添加する前の配管中である。

ここで、水は液体状態の二酸化炭素と混合することで、ポリオール成分中に溶

解分散しやすくなる傾向がある。したがって、例えば、液体状態の二酸化炭素を該移送用配管に添加した場合、その添加した箇所よりも近い該移送用配管中に、水を添加することで、容易にポリオール成分中に溶解分散し、所望とするフォームを形成することが可能である。

【0009】

ポリイソシアネートとポリオールの反応により得ることができる硬質ポリウレタンフォームは、その内部に多数のセルが形成されており、硬質ポリウレタンフォームの特性はこのセルの形状によって影響される。セルの形状は通常、発泡方向に細長く伸びた異方性を示すが、全方向に均等に伸びて球に近い形状である等方性を示すセルの場合においては、そのポリウレタンフォームはたとえ密度が低くても強度があり、寸法安定性に優れるという特性を有する。本発明の製造方法により形成される硬質ポリウレタンフォームのセルは、その縦径（L）／横径（D）の比が1.0ないし1.4の範囲内にあるので、等方性を示し、その形状は球形である。L／Dが1.4を超えると、セルの形状が細長く伸びた形状となって異方性を示し、寸法安定性により優れた硬質ポリウレタンフォームとはならない。さらに寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームは、好ましくはそのセルの縦径（L）／横径（D）の比が1.0ないし1.2の範囲内にあるようなものである。

【0010】

本発明においては、水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素の他に超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を発泡剤として併用するが、形成されるフォームの性状をより一層向上せしめることができるという点で非常に好ましい。すなわち、超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素には、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合性を上昇させる効果を有する為、該2つの成分の均質性が高まる。さらに発泡剤としての水や前記二酸化炭素自体も反応系内で均一に拡散された状態となり得るので、反応後にはセルサイズが均一で微細なフォームが形成される。また、別途液体状態の二酸化炭素を添加することによって、水の量を減らすことができ、尿素結合が減少するので、生成する硬質ポリウレタンフォームの脆性が低く、接着性が向上する等好ま

しい効果を付与する。

【0011】

本発明においては、水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素と併用して超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を使用するが、高い拡散係数を有し、硬質ポリウレタンフォームの気泡を微細にする作用がより大きい超臨界状態、亜臨界状態の二酸化炭素がより好ましい。

【0012】

液体状態の二酸化炭素で添加される量は、製造しようとする硬質ポリウレタンフォームの密度や、ポリイソシアネート成分、ポリオール成分の粘度にもよるが、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の合計に対して、0.5ないし3重量%であることが好ましい。3重量%を超えると、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との混合物がミキシングヘッドから吐出されるときに爆発的に気化が起こる為に、生成する硬質ポリウレタンフォームの表面平滑性が低下することに加え、独立気泡率が70%未満となって透湿係数が増加する傾向にある。また0.5重量%未満では効果が殆ど見られず、独立気泡率が85%を越えてしまい、寸法安定性が低下する傾向になる。

液体状態の二酸化炭素のさらに好ましい添加量は、1ないし2重量%である。

【0013】

水はポリオール成分に添加されるが、その添加量はポリオール成分中のポリオール100重量部に対して5ないし8重量部が好ましい。5重量部未満では発泡が不十分となって生成する硬質ポリウレタンフォームの密度が高くなり、さらにはJIS-A-1321に規定された難燃3級試験に合格することが困難となる。また8重量部を超えると、過剰の尿素結合を生じて、生成する硬質ポリウレタンフォームが脆くなって接着性が低下する傾向にある。

【0014】

本発明において使用されるポリオールは、芳香族ポリエステルポリオール単独で、又は芳香族ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールを組み合わせで使用することもできる。

【0015】

芳香族ポリエステルポリオールとして、例えば、無水フタル酸、ポリエチレンテレフタレートスクラップ、ジメチルテレフタレートプロセス残渣等から誘導されるポリオールを挙げることができる。

【0016】

ポリエーテルポリオールとしては例えば、エチレンジアミン、トリレンジアミン、トリエタノールアミン、マンニヒ縮合物等にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したアミノポリオールが好ましい。

【0017】

本発明に使用するポリオール成分は、芳香族ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの合計100重量部に対して、芳香族ポリエステルポリオールを60ないし90重量部、ポリエーテルポリオールを40ないし10重量部含有することが好ましい。芳香族ポリエステルポリオールの含有量が60重量部未満ではJIS-A-1321に規定された難燃3級試験に不合格となる場合があり、90重量部を超えるとフォームの硬化が遅延する傾向が強くなる。芳香族ポリエステルポリオールの特に好ましい含有量は70ないし80重量部である。

【0018】

本発明において使用されるポリオール成分中に添加される触媒として例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等のアミン触媒を使用することができ、特にペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等、イソシアネートと水の反応を促進するいわゆる泡化触媒が好ましい。また、オクチル酸鉛、ジブチル錫ジラウレート等の金属触媒や、トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等のイソシアヌレート化触媒も使用することができる。これらは組み合わせ使用することももちろん可能である。

【0019】

本発明において使用されるポリイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリ

レンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、9, 10-アントラセンジイソシアネート、4, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。その使用量はNCO/OH当量比で1ないし1.5が適当である。

【0020】

本発明において使用される難燃剤は例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェート等のリン酸エステルであり、その添加量はポリオール100重量部に対して20ないし40重量部が好ましい。20重量部未満ではJIS-A-1321に規定された難燃3級試験に不合格となる場合がある。リン酸エステル等はウレタン樹脂に可塑性を付与する為に水を発泡剤とする硬質ポリウレタンフォームの欠点である脆性を改良し接着性を向上させる効果を有するが、40重量部を超えると過度の可塑化によって強度が低下しやすい。

【0021】

本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系整泡剤、オルガノシロキサン等のシリコン系整泡剤や、オキシエチレンアルキルフェノールのような相溶化剤、減粘剤、着色剤、安定剤等、硬質ポリウレタンフォームの製造に際して一般的に使用される添加剤を使用することももちろんできる。

【0022】

本発明において、「亜臨界状態の二酸化炭素」とは、圧力が二酸化炭素の臨界圧以上であり、かつ温度が臨界温度未満である液体状態の二酸化炭素、或いは圧力が二酸化炭素の臨界圧未満であり、かつ温度が臨界温度以上である液体状態の二酸化炭素、又は温度及び圧力が共に臨界点未満ではあるが、これに近い状態、具体的には温度が20℃以上であり、かつ圧力が5MPa以上の二酸化炭素を指す。また、「超臨界状態の二酸化炭素」とは、圧力が二酸化炭素の臨界圧以上で

あり、かつ温度が臨界温度以上である二酸化炭素を指す。

【0023】

以上述べた製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームは、難燃性が高くその内部のセルの縦径／横径の比が1.0ないし1.4の範囲内にある等方性を示すので、従来の製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームよりも収縮するおそれが少なく、寸法安定性が高い。そして70ないし85%と独立気泡率が高い為に厚さ25mmにおける透湿係数も $420\text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})$ 以下である。さらにその密度も20ないし $40\text{ kg}/\text{m}^3$ と製品としては経済的である。

【0024】

本発明を、実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明を限定するものと解釈してはならない。

【0025】

【実施例】

実施例及び比較例において使用した原料は以下のとおりである。

ポリイソシアネート：ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン（株）製）

ポリオールA：ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルポリオール（水酸基価110）

ポリオールB：マンニツヒ系ポリエーテルポリオール（水酸基価315）

整泡剤：シリコーン整泡剤（日本ユニカー（株）製、L5420）

触媒A：ペンタメチルジエチレントリアミン（花王（株）製、カオーライザーNo. 3）

触媒B：トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ-S-トリアジン（エアプロダクツ（株）製、ポリキャット41）

触媒C：オクチル酸鉛（大日本インキ化学（株）製、Pb-Oc）

難燃剤：トリスクロロプロピルホスフェート（大八化学（株）製、TMCP P）

減粘剤：プロピレンカーボネート（アーコケミカル（株）製、PC1000）

【0026】

次に、硬質ポリウレタンフォームの製造する装置について図1を参照して説明する。

ポリイソシアネート成分1は、タンク2から配管4を介して接続された計量ポンプ3で計量され、設定温度に加温するためのヒーター部18、加温ホース19を経て、ミキシングヘッド5に移送される。一方、ポリオール成分11は、タンク12から配管13を介して接続された計量ポンプ14で計量され、設定温度に加温するためのヒーター部10、加温ホース9を経て、ミキシングヘッド5に移送される。

水貯蔵タンク15の水は、各ポンプと連動して動作する計量ポンプ16によって計量され、配管13に接続した配管17を通してポリオール成分に投入され、ミキシングヘッド5に至る流路で移送中のポリオール成分中に混合される。

二酸化炭素ボンベ6の液体状態の二酸化炭素は、各ポンプと連動して動作する計量ポンプ7によって計量され、配管13に接続した配管8を通してポリオール成分に投入され、ミキシングヘッド5に至る流路で移送中のポリオール成分中に混合される。

また、二酸化炭素及び水の投入位置からミキシングヘッドまでの間にスタティックミキサーを設ければより混合効率が高まる。

ポリイソシアネート成分と、二酸化炭素及び水が混合されたポリオール成分は、ミキシングヘッド5に至る流路内で50℃、7MPaに保持され、ミキシングヘッド5内で両者が衝突混合されて大気中に液状或いは泡状のミストで噴出され、その後反応硬化して硬質ポリウレタンフォームが形成される

【0027】

表1に記載の配合処方にしたがって、図1に示す装置を使用してポリオール成分とポリイソシアネート成分を混合後、ガスマーアドミラル社製モデルFF1600発泡機により厚さ12mmの合板と厚さ6mmのスレート板にスプレー発泡して硬質ポリウレタンフォームを得た。この時のポリオール成分とポリイソシアネート成分の加温ホース内での温度と圧力は、50℃、7MPaとした。

なお、実施例1ないし5、及び比較例1ないし3においては、水を水貯蔵タン

ク 15 に収容し、配管 17 を介して、配管 13 を移送中のポリオール成分に混合する方法で行った。一方、比較例 4 においては、使用する水の全量をあらかじめポリオール成分タンク 12 に混合し、2 週間以上経過した後に使用した。したがって、比較例 4 においては、水貯蔵タンク 15 及びポンプ 16 は使用しなかった。**【0028】**

フォームの平滑性はスプレートの発泡時に観察し、そして、上記方法にしたがって得られた硬質ポリウレタンフォームについて、密度、独立気泡率、透湿係数、寸法安定性を測定した。平滑性は表面が平滑の状態であれば○とし、凹凸の状態であれば×とした。密度は、70 mm×70 mm×20 mm の試験片を計量することにより測定した。独立気泡率は ASTM D2856 に基づいて測定し、透湿係数は JIS Z0208 に基づいて測定した。高温寸法安定性は、100℃、48 時間放置した後、試験片の変形の有無を調べ、変形なしを○、変形有りを×とした。低温寸法安定性は、-20℃、48 時間放置した後、試験片の変形の有無を調べ、変形なしを○、変形有りを×とした。難燃 3 級試験は JIS A1321 に規定された試験方法に基づき、厚さ 6 mm のスレート板に厚さ 25 mm にスプレー発泡した試験体で行った。セルの縦径／横径の比の平均値は、発泡方向に切断し、その断面図を電子顕微鏡にて撮影し、セルの縦径／横径の比の平均値を測定し、セルの縦径／横径の比の平均値が 1.0～1.4 の時を○、1.4 を越えるものを×とした。各実施例、比較例のそれぞれの試験結果を表 1 に示す。

【表 1】

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5		1	2	3	4
ポリオール成分	ポリオールA	75	75	75	75		75	75	75	75
	ポリオールB	25	25	25	25		25	25	25	25
	整泡剤	1	1	1	1		1	1	1	1
	触媒A	5	5	5	5		5	5	5	5
	触媒B			1						
	触媒C	3	3	3	3		3	3	3	3
	難燃剤	30	30	30	30		30	30	30	30
	減粘剤	5	5	5	5		5	5	5	5
	ポリインシアネート成分	152	152	152	152		152	152	152	152
	二酸化炭素 重量%	1	1.5	0.5	3		0	1.5	4	1.5
水	重量部	6	6	6	5		6	3	6	6
平滑性		○	○	○	○		○	○	×	
密度 kg/m^3	30.1	27.6	30.9	27	26.5		32	43.8	25.1	
独立気泡率 %	80.8	80.3	82.4	78.5	81.3		90.3	81.7	61.5	
透湿係数 $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	395	400	388	408	410		200	195	480	
高温寸法安定性	○	○	○	○	○		×	○	○	
低温寸法安定性	○	○	○	○	○		○	○	○	
難燃3級	合格	合格	合格	合格	合格		合格	不合格	—	
セルの縦径／横径の比の平均値	○	○	○	○	○		×	○	○	

【0 0 2 9】

実施例 2 及び比較例 1 において得られた硬質ポリウレタンフォームを、発泡方向及び発泡方向と直交する方向に切断し、その断面図を電子顕微鏡（日本電子（株）製 J S M 6 7 0 0 N T）にて、それぞれを倍率 3 0 倍で観察した。実施例 2 のフォームを図 2 に、そして比較例 1 のフォームを図 3 に示す。なお、図 2 及び図 3 とも、発泡方向の切断面を（a）及び発泡方向と直交する方向の切断面を（b）に示す。

【0 0 3 0】

実施例 1 ないし 5 において形成された硬質ポリウレタンフォームは、7 0 ないし 8 5 % の高い独立気泡率、厚さ 2 5 mm において $4 2 0 \text{ ng} / (\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})$ 以下の低い透湿係数及び 2 0 ないし 4 0 kg / m^3 の低い密度を有する硬質ポリウレタンフォームが得られた。これに対し、比較例 1 においては、超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を使用しない例であるが、独立気泡率が 8 5 % を超えるものでありかつ透湿係数も小さいが、セルの縦径／横径の比の平均値が 1 . 4 を越えるものであるため高温寸法安定性にも劣る結果となった。比較例 2 においては、超臨界状態の二酸化炭素を使用しているものの、水の使用量が 5 重量部未満であると、密度が 4 3 . 8 kg / m^3 と高く、難燃 3 級試験に合格しない。比較例 3 においては、密度は 2 5 . 1 kg / m^3 と低水準で良好なものの、発泡剤としての二酸化炭素の添加量が 3 重量%を超えている為に爆発的な気化によって、形成する硬質ポリウレタンフォームの表面は極めて平滑性に欠けており、独立気泡率は 7 0 % 未満であるため透湿係数 $4 2 0 \text{ ng} / (\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})$ を越えていた。さらに表面平滑性に著しく欠けていたため、難燃 3 級試験は実施できなかった。また、水をあらかじめポリオール成分に添加して 2 週間以上置いた条件の比較例 4 においては、同様の配合である実施例 2 の結果と比較して、反応が遅く、2 4 時間後には収縮が大きかったため、諸特性は評価できなかった。

また、図 2（a）及び（b）において、形成されたセルは球形に近い等方性を示し、また、それぞれのセルの寸法もほぼ均一に揃っていることが分かる。一方、図 3（a）及び（b）において、形成されたセルは縦方向に長く延びた異方性

を示しており、セルの大きさもやや不均一であった。この結果は、液体状態の二酸化炭素をポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合前においてポリオール成分に配合する方法はセルの形状を球形化せしめ、したがって良好な寸法安定性を導くことを裏付けるものである。

【0 0 3 1】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、低密度で難燃性が高く、寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることが可能である。また本方法により製造された硬質ポリウレタンフォームは、そのセルの縦径／横径の比が1. 0ないし1. 4であり、7 0ないし8 5 %の独立気泡率、厚さ2 5 mmにおいて4 2 0 n g / (m² · S · P a) 以下の透失係数及び2 0ないし4 0 k g / m³の密度を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 硬質ポリウレタンフォームの製造装置の一態様を示す図である。

【図 2】 実施例 2 で得られた硬質ポリウレタンフォームを発泡方向に切断した図 (a)、及び発泡方向と直交する方向に切断した図 (b) である。

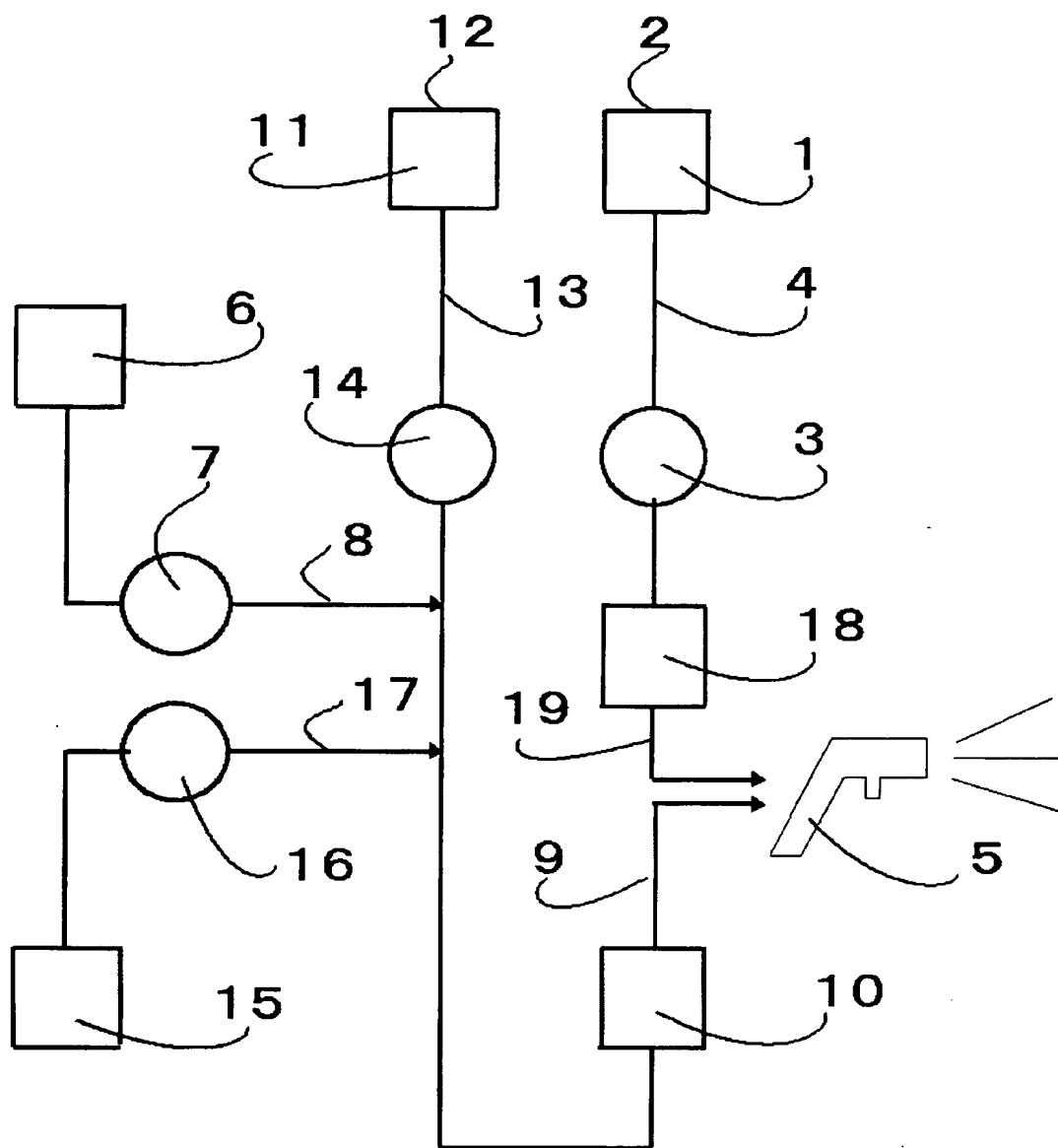
【図 3】 比較例 1 で得られた硬質ポリウレタンフォームを発泡方向に切断した図 (a)、及び発泡方向と直交する方向に切断した図 (b) である。

【符号の説明】

1	ポリイソシアネート成分	2	ポリイソシアネート成分タンク
3	ポンプ	4	配管
5	ミキシングヘッド	6	液体状態の二酸化炭素ポンプ
7	計量ポンプ	8	配管
9	加温ホース	1 0	ヒーター
1 1	ポリオール成分	1 2	ポリオール成分タンク
1 3	配管	1 4	計量ポンプ
1 5	水貯蔵タンク	1 6	計量ポンプ
1 7	配管	1 8	ヒーター
1 9	加温ホース		

【書類名】 図面

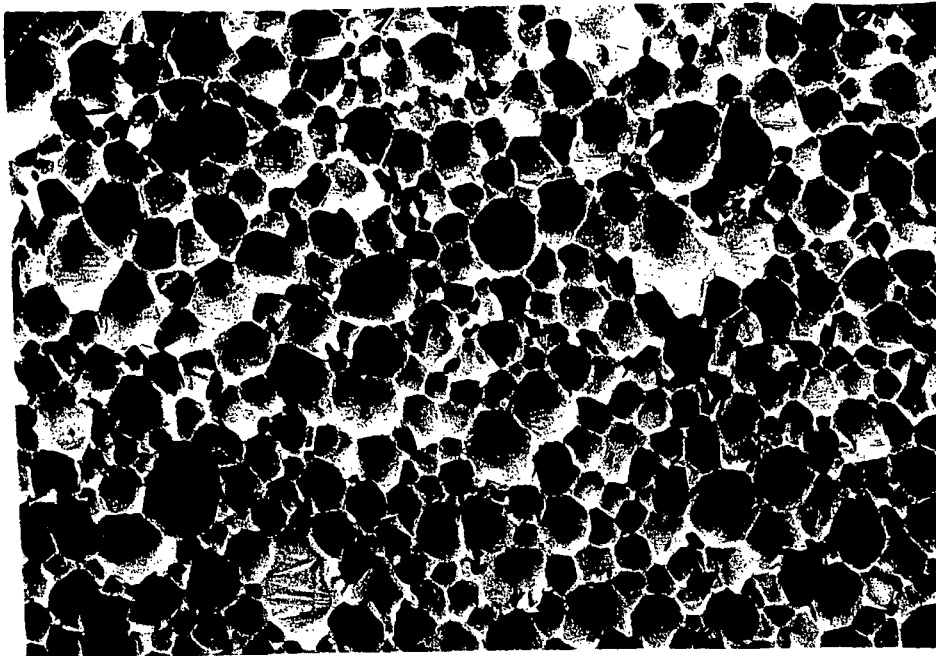
【図 1】



【図 2】

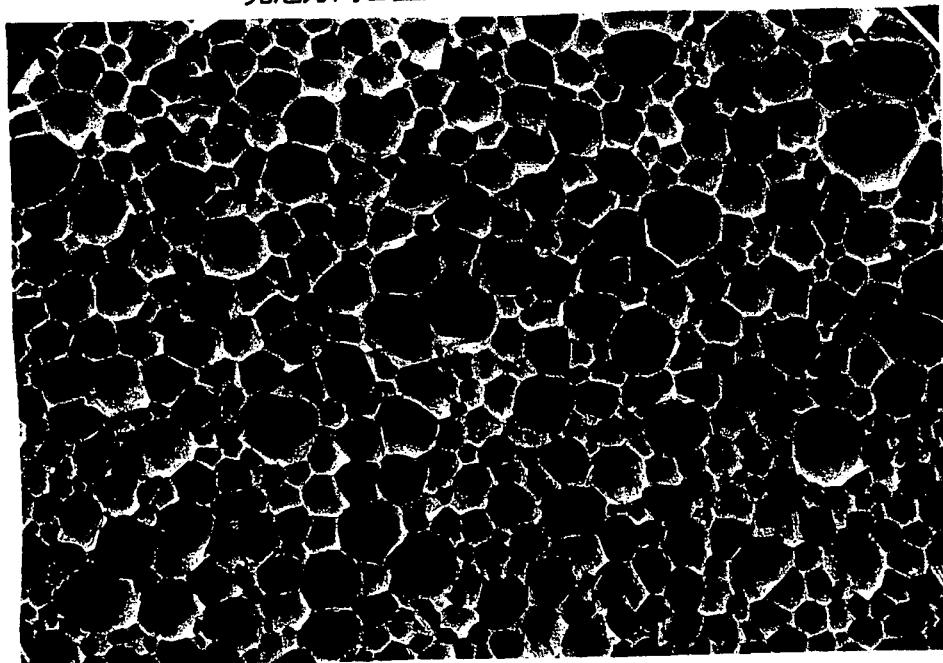
発泡方向の切断面

(a)



発泡方向と直交する方向の切断面

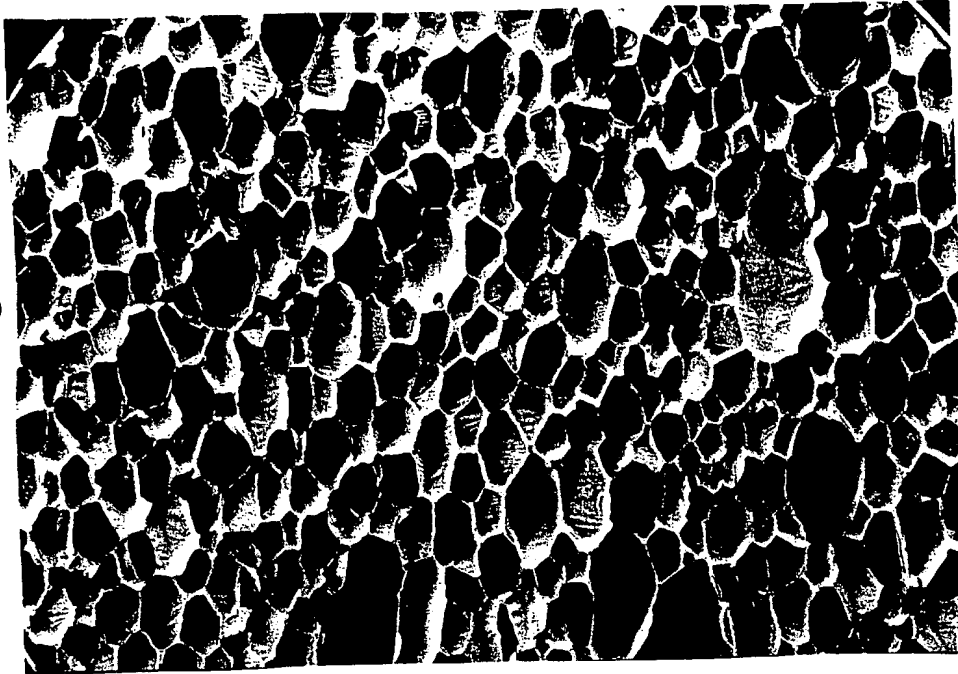
(b)



【図 3】

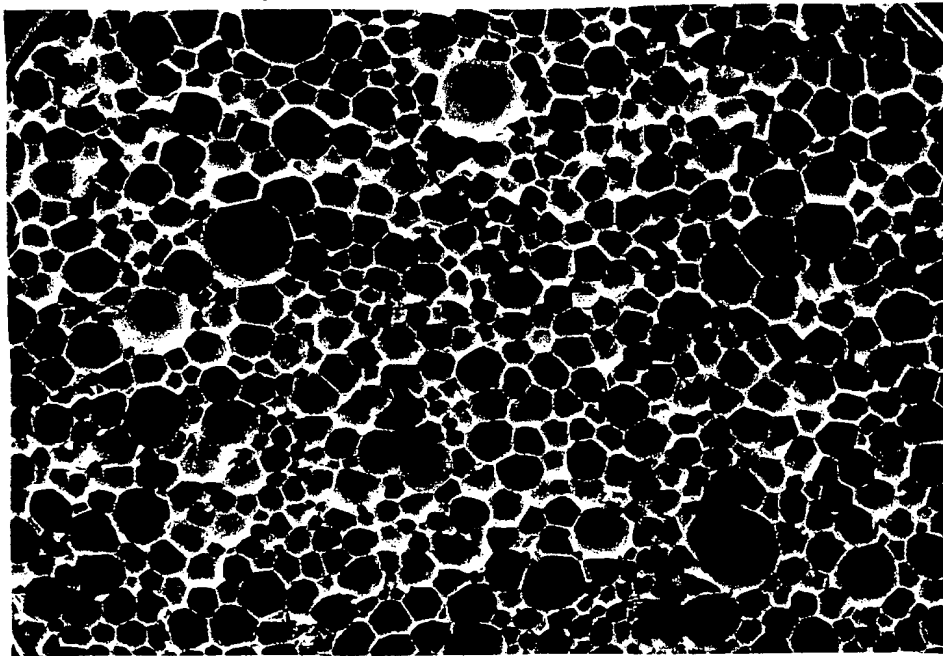
発泡方向の切断面

(a)



発泡方向と直交する方向の切断面

(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 独立気泡率が高く、低密度で寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの提供を課題とする。

【解決手段】 発泡剤として水とポリイソシアネートとの反応により発生する二酸化炭素及び超臨界状態、亜臨界状態又は液体状態の二酸化炭素を併用することにより、かつポリイソシアネート成分とポリオール成分の混合の前において前記水と液体状態の二酸化炭素とを前記ポリオール成分に加えることにより、セルの縦径／横径の比の平均値が 1. 0 ないし 1. 4 であり、 2 0 ないし 4 0 k g / m³ の密度を有する硬質ポリウレタンフォームを製造することを特徴とする低密度で難燃性及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び該方法により得られる硬質ポリウレタンフォーム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 1 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区大京町 2 2 番地の 5

氏 名

アキレス株式会社